©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Mannit-Bleinitrat.

Von **Alois Smolka.**

(Aus dem Laboratorium der Staats-Gewerbeschule in Bielitz.)

Morawski[1] veröffentlichte vor einiger Zeit eine Arbeit über einen Plumbonitratoglycerid genannten Körper, den er einmal durch Einwirkung von Bleinitratlösung auf Glycerin unter Zusatz von Ammoniak, ein andermal aus Bleinitrat, Glycerin und Bleioxyd erhielt. Ich versuchte über Veranlassung Herrn Professor Morawski's ähnliche Verbindungen aus den anderen mehratomigen Alkoholen darzustellen und gebe hiemit die Beschreibung einer solchen, die aus der Behandlung von salpetersaurem Blei mit Mannit hervorging.

Wird Mannit und Bleinitrat in Wasser gelöst und dann Ammoniak zugegeben, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, der sich beim jedesmaligen Umrühren auflöst; wurde eine gewisse Menge von Ammoniak zugefügt, so verschwindet die Fällung beim Umrühren nicht mehr. Der getrocknete Niederschlag explodirt beim Erhitzen heftig. Analysen solcher Niederschläge, die unter Zusatz von verschiedenen Ammoniak- und Mannitmengen auf dieselbe Quantität von Bleinitrat erhalten wurden, ergaben einen sehr wechselnden Bleigehalt und auch die Heftigkeit, mit welcher die Producte beim Erhitzen explodirten, war eine verschiedene. Aus einer Reihe von angestellten Versuchen geht hervor, dass bei überschüssig vorhandenem Mannit immer ein und derselbe Körper entsteht, auch wenn man mit dem Zusatz von Ammoniak so weit geht, dass die Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung, des Mannit-Bleinitrats:

---

[1] Journ. f. prakt. Chem., neue Folge. Bd. 22, p. 401.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Man löst auf je zwei Moleküle Bleinitrat mindestens ein Molekül Mannit in Wasser auf, erwärmt auf etwa 80° C. und gibt so viel titrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu, als nothwendig ist, um drei Viertel der im Bleinitrat vorhandenen Salpetersäure zu binden. Es fällt ein voluminöser weisser Niederschlag heraus, der sich beim Umrühren immer wieder auflöst, bis er gegen Schluss der Operation nicht mehr verschwindet. Dann lässt man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage etwa 24 Stunden lang an einem kühlen Ort im bedeckten Gefässe stehen. Der Niederschlag wird nun krystallinisch, haftet fest an den Gefässwandungen an und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich eine feine gelatinöse Haut ab. Nach dem Decantiren mit kaltem Wasser wird abfiltrirt und um allen Mannit zu entfernen, wäscht man zum Schlusse am Filter mit Alkohol aus.

Analyse des Mannit-Bleinitrats.

Die Analysen wurden an von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparaten ausgeführt. Zur Wasserbestimmung wurde der Körper über Chlorcalcium bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen; die anderen Bestimmungen wurden an Präparaten vorgenommen, die bei 125—130° C. getrocknet, also wasserfrei waren.

a) Wasserbestimmung.

1. 0·4886 Gr. Substanz gaben bei 125° C. 0·0142 Gr. o. 2·91% H_2O.
2. 0·3941 „ 0·0120 „ „ 3·04 „
3. 0·7530 „ 0·0235 „ 3·12 „ „
4. 0·9530 „ 0·0307 „ 3·22 „
5. 0·8047 „ 0·0245 „ „ 3·04 „

b) Bleibestimmung.

Das entwässerte Mannit-Bleinitrat wurde in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, das Blei mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak gefällt und als PbO gewogen.

1. 0·5180 Grm. Substanz gaben 0·4105 Grm. oder 79·25% PbO.
2. 0·4355 „ „ 0·3455 „ „ 79·33 „
3. 0·4608 „ „ „ 0·3650 „ „ 79·21 „
4. 0·3675 „ „ „ 0·2920 „ „ 79·46 „

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5. 0·5478 Grm. Substanz gaben 0·4325 Grm. oder 78·95% PbO.
6. 0·7217 „ 0·5712 „ 79·20 „ „
7. 0·6090 „ 0·4804 „ 78·95 „

c) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Zur Elementaranalyse wurde die wasserfreie Substanz mit CuO gemischt und im Bajonettrohr mit vorgelegtem Kupfer verbrannt.

1. 0·8290 Grm. Substanz lieferten 0·1825 Grm. CO_2, entsprechend 0·049773 Grm. oder 6·00% C und 0·055 Grm. H_2O, entsprechend 0·00611 Grm. oder 0·74% H.

2. 1·0090 Grm. Substanz gaben 0·2414 Grm. CO_2, entsprechend 0·065836 Grm. oder 6·52% C und 0·067 Grm. H_2O, entsprechend 0·007444 Grm. oder 0·74% H.

d) Stickstoffbestimmung.

Die entwässerte Verbindung ward mit CuO gemischt und mit vorgelegtem Kupfer nach der Methode von Dumas verbrannt, der Stickstoff in Zulkowsky's Apparat gemessen.

1. 0·5382 Grm. Substanz gaben bei 15·6° C. und 745·9 MM. Barometerstand 13·0 CC. N, oder 0·015159 Grm. = 2·81% N.

2. 0·7800 Grm. Substanz gaben bei 14° C. und 730·6 MM. Barometerstand 18·4 CC. N, entsprechend 0·0211335 Grm. oder 2·71% N.

Im Folgenden sei eine Zusammenstellung der gefundenen analytischen Daten gegeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
PbO	79·25%;	79·33%;	79·21%;	79·46%;	78·95%;	79·20%;	78·95%;	79·19%
C	6·00 „ ;	6·52 „ ;	—	—	—	—	—	6·26 „
H	0·74 „ ;	0 74 „ ;	—	—	—	—	—	0·74 „
N	2·81	2·71	—	—	—	—	—	2·76 „

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_8Pb_4N_2O_{12}$ verlangt:

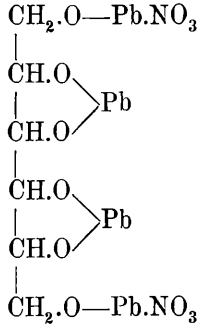
PbO.	79·08%
C....	6·38
H.	0·71 „
N...	2·48 „

In der Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung entsprechen zwei Moleküle Krystallwasser 3·09% H_2O, — während

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aus den oben angeführten, gut unter einander stimmenden Wasserbestimmungen im Mittel 3·07% H_2O gefunden wurden.

Auf Grund dieser Angaben und aus seinem weiter zu erörternden Verhalten lässt sich das in Rede stehende salpetersaure Mannitblei = $C_6H_8O_6.Pb_4(NO_3)_2$ für ein Mannitmolekül ansehen, in welchem vier Hydroxylwasserstoffe durch zwei zweiwerthige Bleiatome und die restirenden zwei Hydroxylwasserstoffe durch die zwei einwerthigen Gruppen $(PbNO_3)'$ ersetzt sind, — oder: für vier Moleküle Bleinitrat, in denen sechs einwerthige NO_3-Gruppen durch den sechswerthigen Mannitrest $(C_6H_8O_6)$ vertreten sind, was sich durch die Formel ausdrücken lässt:



Eigenschaften.

Das salpetersaure Mannitblei stellt nach dem Trocknen über Chlorcalcium ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering; 21·3955 Grm. Lösung von 14·5° C. hinterliessen nach dem Verdunsten 0·2335 Grm. bei 130° C. getrockneten Rückstand; 100 Theile Wasser von 14·5° C. lösen demnach 1·103 Theile, oder 1 Theil des wasserfreien salpetersauren Mannitbleis bedarf 90·63 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zu seiner Lösung. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Beim Stehen über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 105—110° C. entlässt die Verbindung zwar ihr Krystallwasser, jedoch nur sehr langsam; verhältnissmässig rasch geschieht dies zwischen 125—130° C.

Wird die Substanz in eine Flamme gehalten, so erfolgt Zersetzung unter Explosion; in sehr kleiner Menge und sehr langsam

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erhitzt, färbt sie sich zwischen 160—170° C. braungelb und verpufft beim nachherigen Glühen nicht mehr; nach dem Glühen der bei 170° zersetzten Verbindung hinterbleibt gelbes Bleioxyd, welches Kügelchen von geschmolzenem Blei einschliesst. Erhitzt man aber eine grössere Menge irgend rascher, so tritt bei 170° Verpuffung ein. Schlag bewirkt keine Explosion.

Bei längerem, mindestens viertägigem Kochen mit viel Wasser unter Ersatz des Verdampfenden findet Zersetzung statt. Filtrirt man ab und dampft das Filtrat ein, so erhält man einen weissen, in Alkohol bis auf eine Spur löslichen Rückstand, welcher aus diesem Lösungsmittel in halbkugelförmig aggregirten Nadeln krystallisirt, beim Erhitzen ruhig und ohne Hinterlassung von Bleioxyd verbrennt und dessen Schmelzpunkt bei 164° C. liegt. Dieses Verhalten lässt die Substanz als Mannit erkennen. Der nach dem Kochen mit Wasser abfiltrirte weisse Körper wurde heiss gewaschen, getrocknet und analysirt; die Analysen stimmten indessen nicht überein, hauptsächlich wohl desswegen, weil der Körper immer etwas Kohlensäure angezogen hatte. Zweimal wurde zwar ein Bleigehalt gefunden, der einem Viertel basisch salpetersauren Blei $= 4PbO.N_2O_5$ entsprechen würde; in anderen Fällen fiel aber der Gehalt an Blei zu niedrig aus, ebenso die Procente an N_2O_5. Wiewohl es nach dem Gesagten nicht unwahrscheinlich ist, dass sich das salpetersaure Mannitblei beim Kochen mit Wasser in Mannit und in ein Viertel basisch salpetersaures Blei zersetzt, wurde doch davon Abstand genommen, den nach dem Kochen resultirenden unlöslichen Rückstand, welcher das basische Bleinitrat vorstellen müsste, weiter zu studiren, da es schwer angeht, ihn kohlensäurefrei zu erhalten.

Wird das salpetersaure Mannitblei in Wasser suspendirt und Kohlensäure eingeleitet, so findet ebenfalls Zersetzung statt; die Kohlensäure wurde so lange eingeleitet, bis eine Probe des Filtrats bei weiterer Behandlung damit keine Trübung gab. Der nach dem Einleiten bleibende weisse Rückstand hinterlässt dann beim Erhitzen Bleioxyd; es wurden darin nach dem Trocknen über Chlorcalcium 83·46% PbO und 16·65% CO_2 gefunden, woraus folgt, dass als ein Zersetzungsproduct bei dieser Reaction normales Bleicarbonat (Rechnung: 83·52% PbO und 16·48% CO_2) auftritt. Aus dem Filtrate von diesem Bleicarbonat

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

krystallisirte nach dem Einengen am Wasserbade zuerst Mannit heraus, der sich unschwer an seinen physikalischen Eigenschaften erkennen liess; zuletzt krystallisirten die für das normale Bleinitrat charakteristischen Octaëder aus. Ihr Bleioxydgehalt betrug 67·19% (Rechnung für $Pb(NO_3)_2 = 67·37\%$ PbO).

Die Zersetzung des salpetersauren Mannitbleies durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Wasser findet daher in folgender Formelgleichung ihren Ausdruck:

$$C_6H_8O_6.Pb_4(NO_3)_2 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = C_6H_8(OH)_6 + 3\,PbCO_3 + Pb(NO_3)_2.$$

Endlich wurde noch der Versuch gemacht, dem Mannit-Bleinitrat durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak die Salpetersäure gänzlich zu entziehen; die Verbindung wurde indessen auf diese Weise nicht geändert, weder bei längerem Digeriren mit viel Ammoniak, noch beim Kochen damit.